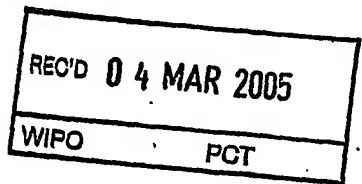


PCT/EP2004/013313
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

20.01.2004

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 55 786.5
Anmeldetag: 26. November 2003
Anmelder/Inhaber: Covion Organic Semiconductors GmbH,
65929 Frankfurt/DE
Bezeichnung: Konjugierte Polymere, deren Darstellung und Ver-
wendung
IPC: C 08 G, C 09 K, H 05 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig

BEST AVAILABLE COPY

Es wurde nun überraschend gefunden, dass konjugierte Polymere, die Cumarin-Einheiten bzw. deren Schwefel- oder Selenhomologen oder Chinolin-Einheiten als blau bzw. grün emittierende Einheit enthalten, sehr gute und den Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweisen. Dies bezieht sich unter anderem auf die Photostabilität, aber auch auf die Effizienz der Polymere. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verwendung von Cumarinen in Verbindung mit Polymeren in organischen lichtemittierenden Dioden ist in der Literatur bereits beschrieben. In den meisten Fällen wird dabei allerdings ein Cumarinderivat zu einem Polymer gemischt (z. B. S. A. Swanson *et al.*, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2305). Diese Blends haben allerdings entscheidende Nachteile: Die Komponenten in Blends sind generell nicht ideal miteinander mischbar und neigen dadurch zu deutlich schlechterer Filmbildung, Phasentrennung im Film und/oder Kristallisation der Cumarin-Einheiten. Die Bildung eines homogenen Films, wie er für die Verwendung in Leuchtdioden essentiell ist, ist häufig nicht möglich. Auch eine Phasentrennung in der Vorrichtung bei längerem Betrieb wird beobachtet und führt zur Verringerung der Lebensdauer und zu Farbinstabilitäten. EP 0278754 (Bayer) beschreibt bestimmte Cumarin-Derivate, die mit mindestens einer Hydroxygruppe substituiert sind, die zur Anknüpfung als Seitengruppe von Polymeren genutzt werden können. Diese Polymere können als lichtemittierende Schicht in organischen Leuchtdioden verwendet werden. Allerdings handelt es sich bei den beschriebenen Polymeren um nicht-konjugierte Polymere. Es werden keine Device-Data bei der Verwendung dieser Polymere in PLEDs angegeben, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die so erzielten Spannungen und Lebensdauer nicht zufriedenstellend sind. Es ist zu vermuten, dass insbesondere die Spannung zu hoch ist, da der Ladungstransport durch nicht-konjugierte Polymere im Allgemeinen deutlich reduziert ist. Dies gilt auch für weitere nicht-konjugierte Polymere, die Cumarin-Einheiten in der Seitenkette enthalten und in mehreren Patentanmeldungen und Publikationen beschrieben sind (z. B. JP 04359989 Nippon Oil Co Ltd, EP 0661366 Chisso Corporation; Z. Y. Lu *et al.*, *Chin. Chem. Lett.* 2002, 13, 674; M. A. Tienopatchev *et al.*, *Polymer J.* 1997, 29, 622), ebenso wie für nicht-konjugierte Dendrimere (z. B. A. W. Freeman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12385). Dort wird für ein Dendrimer, das Cumarin über eine Esterverknüpfung an das Zentrum des Dendrimers gebunden hat, bei Verwendung in einer organischen Leuchtdiode eine externe Quanteneffizienz von nur

Beschreibung

5 Konjugierte Polymere, deren Darstellung und Verwendung

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgehöft wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasterapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen der verwendeten Materialien nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbereitstellenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Dabei ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben nötig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 02/077050). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Die konjugierten Polymere gemäß Stand der Technik zeigten zum Teil schon gute Eigenschaften in der Anwendung in PLEDs. Trotz der in den letzten Jahren erzielten Fortschritte entsprechen diese Polymere allerdings noch nicht den Anforderungen, die an sie für hochwertige Anwendungen gestellt werden. So ist die Photostabilität der Polymere gemäß Stand der Technik noch keineswegs zufriedenstellend, d. h. die Polymere zersetzen sich teilweise unter dem Einfluss von Licht. Dies gilt insbesondere bei Bestrahlung mit blauem und UV-Licht. Als Folge verringert sich die Effizienz der Lichtemission der Polymers drastisch. Es wäre also wünschenswert, hier Polymere zur Verfügung zu haben, die diese Probleme nicht zeigen, deren wertvolle Eigenschaften im Device jedoch unverändert gut oder besser sind als die Device-Eigenschaften der Polymere gemäß Stand der Technik.

0,012 % angegeben, was deutlich hinter dem damaligen Stand der Technik zurückliegt und für eine kommerzielle Anwendung unbrauchbar ist.

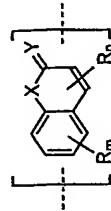
Auch nicht-konjugierte Polymere, die Cumarin in der Hauptkette enthalten, zeigen in der Elektrolumineszenz keine zufriedenstellenden Eigenschaften. So beschreiben beispielsweise S. Formine et al. (*Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 3065) aromatische Polyester mit Cumarin-Einheiten in der Hauptkette, die bei Verwendung in PLEDs eine Einsatzspannung von 6 – 8 V zeigen, was für die Anwendung nicht zu gebrauchen ist. Dieselben Autoren beschreiben weiterhin ähnliche Cumarin-haltige Polyester (*Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 1679), die eine verbesserte Einsatzspannung von 4 V zeigen. Dennoch ist auch diese Spannung noch zu hoch für die technische Anwendung. Zudem sind keine Angaben zu Effizienzen und Lebensdauern gemacht, was darauf hindeutet, dass diese nicht zufriedenstellend sind, und die Polymere sind aus gesundheitlich bedenklichen Lösungsmitteln (chlorierten Kohlenwasserstoffen) zu verarbeiten.

Cumarin-Einheiten, die über flexible, nicht-konjugierte Gruppen an

Poly(pheopheninylen) gebunden sind, werden von A. R. A. Palmans et al. (*Macromolecules* 1999, 32, 4677) beschrieben. Hier werden die Cumarin-Einheiten als photochemische Sensibilisatoren verwendet, die nach Bestrahlung ihre Energie auf das Polymer übertragen. Die Fluoreszenz erfolgt dann aus dem Polymergrundgerüst. Die Verwendung dieser Polymere als Elektrolumineszenzmaterialien wird nicht vorgestellt.

Es ist allerdings nicht davon auszugehen, dass sich Polymere dieser Art für die Erzeugung von Lumineszenz aus den Cumarin-Einheiten eignen, da die Energie des Polymers niedriger liegt als die des Cumarins, so dass keine Emission aus der Cumarin-Einheit erfolgen kann.

Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere und Dendrimere, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1 mol%, bevorzugt mindestens 5 mol%, besonders bevorzugt mindestens 10 mol% Einheiten gemäß Formel (1) enthalten,



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

	X	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Sauerstoff, Schwefel, Selen oder einer Gruppe NR1;
	Y	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Sauerstoff, Schwefel oder Selen;
5	R	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -C(R1)=CR1-, -C≡C- oder N(R1)-, -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, oder Fluor, Chlor, Hydroxy, CN, N(R1)2, Si(R1)3 oder B(R1)2;
10	5	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können; dabei können auch mehrere Reste R1 bzw. R1 mit weiteren Resten R ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;
15	R1	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 2 sein darf, wenn eine Verknüpfung zum Polymer direkt über den Carbocyclus verläuft, und mit der weiteren Maßgabe, dass n nicht 3 oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den Carbocyclus verlaufen;
20	10	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 2 sein darf, wenn eine Verknüpfung zum Polymer direkt über den Carbocyclus verläuft, und mit der weiteren Maßgabe, dass n = 0 ist, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den Heterocyclus verlaufen;
25	m	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, oder 2, mit der Maßgabe, dass n nicht 2 sein darf, wenn eine Verknüpfung zum Polymer direkt über den Heterocyclus verläuft, und mit der weiteren Maßgabe, dass n = 0 ist, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den Heterocyclus verlaufen;
30	n	Ist genommen konjugierte Poly(phenylenethylenen) handelt.

Die gestrichelte Bindung in Formel (1) ebenso wie in allen weiteren Formeln bedeutet die Verknüpfung im Polymer oder Dendrimer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.
Die Verknüpfung der Formel (1) kann entlang der Polymerhauptkette oder auch in der Polymerseitenkette erfolgen.

5 Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (1) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R vorhanden sein können.

0 Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette, aber auch Polymere mit Einheiten wie beispielsweise meta-verknüpftes Phenylen sollen im Sinne dieser Erfindung als konjugierte Polymere gelten. Hauptsächlich meint, dass natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, P- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Analoges gilt für konjugierte Dendrime.

10 Unter dem Begriff Dendrimer soll hier eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionalen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen.

15 Dendrimer soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise von M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) beschrieben ist.

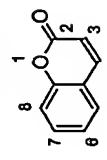
20 Unter dem Begriff Dendrimer soll hier eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionalen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen.

25 Dendrimer soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise von M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) beschrieben ist.

Die Einheiten gemäß Formel (1) können erfundungsgemäß in die Haupt- oder in die Seitenkette des Polymers eingebaut werden. Bei Einbau in die Seitenkette besteht die Möglichkeit, dass die Einheit gemäß Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette steht oder dass sie nicht-konjugiert zur Polymerhauptkette ist.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Einheit gemäß Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette. Dies kann einerseits dadurch erreicht werden, dass diese Einheit in die Hauptkette des Polymers so eingebaut wird, dass dadurch die Konjugation des Polymers, wie oben beschrieben, erhalten bleibt. Andererseits kann diese Einheit auch in die Seitenkette des Polymers so verknüpft werden, dass eine Konjugation zur Hauptkette des Polymers besteht. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Verknüpfung mit der Hauptkette nur über sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch über sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, erfolgt. Erfolgt die Verknüpfung jedoch durch Einheiten, wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Ester, Amide oder Alkylenketten, so ist die Struktureinheit gemäß Formel (1) als nicht-konjugiert zur Hauptkette definiert.

10 Zum besseren Verständnis der folgenden Beschreibung wird hier die Nummerierung der Cumarinheit (= 2H-Benzo-1-pyran-2-on) aufgezeigt; die Nummerierung der Schwefel-, Selen- und Stickstoffderivate erfolgt entsprechend:



15 Der Einbau der Einheiten gemäß Formel (1) in die Hauptkette des konjugierten Polymers kann über zwei beliebige der Positionen 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 erfolgen. Bevorzugt ist dabei, wenn die Verknüpfung so erfolgt, dass eine gerade Anzahl C-Atome zwischen den Verknüpfungspunkten liegt, also die Verknüpfung über die Positionen 3 und 4, 3 und 5, 3 und 7, 4 und 6, 4 und 8, 5 und 6, 5 und 7 oder 7 und 8 erfolgt. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Verknüpfung über die Benzo-Einheit erfolgt, insbesondere über die Positionen 5 und 8.

20 Die Verknüpfung der Einheiten gemäß Formel (1) in die Seitenkette des konjugierten Polymers kann über eine beliebige der Positionen 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 erfolgen.

Dabei ist es bevorzugt, wenn die Verknüpfung über die Benzo-Einheit erfolgt, also über die Position 5, 6, 7 oder 8. Besonders bevorzugt ist eine Verknüpfung über die Position 7.

Dabei kann die Verknüpfung mit der Hauptkette über verschiedene Einheiten erfolgen. Bevorzugt ist eine Verknüpfung in Konjugation zur Hauptrikette. Bevorzugte Einheiten zur Verknüpfung sind aromatische Einheiten, Di- und Triarylaminoehheiten, Arylenvinylene oder Arylenethoxylenehheiten.

Die erfindungsgemäßigen Polymere enthalten bevorzugt neben Einheiten gemäß Formel (1) noch weitere Strukturelemente und sind somit als Copolymere zu bezeichnen. Die weiteren Comonomere sind zwar notwendig zur Synthese der erfindungsgemäßigen Copolymere, sie sind allerdings nicht selbst Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sind somit durch Zitat zu beschreiben. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreichen Auflistungen in WO 02/077060, in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10337346.2 und die darin aufgeführten Zitate verwiesen. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Gruppe 1: Comonomere, welche das Polymer-Grundgerüst darstellen: Einheiten dieser Gruppe sind Einheiten, die aromatische, carbocyclische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten. Hier kommen Fluoren-Derivate (z. B. EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46322) in Betracht. Des Weiteren sind auch Spirofluoren-Derivate (z. B. EP 07/07020, EP 0894107, WO 03/020790) eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Monomer-Einheiten enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. In der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337346.2 sind Dihydrophenanthren-Derivate beschrieben. Es sind aber auch andere Strukturelemente möglich, die die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen können. Bevorzugt sind dabei substituierte oder unsubstituierte aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, wie z. B. 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthrylen-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, Tetrahydropyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perphenylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4'-Terphenylen-, 4,4'-Bi-1,1-naphthyliden-4,4'-Stilbenyl- oder 4,4'-Bisstyrylarylenderivaten.

Bevorzugte Einheiten für das Polymergrundgerüst sind Spirofluorene, Fluorene und Dihydrophenanthrene.

7. Gruppe 2: Comonomere, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen:
Dies sind im Allgemeinen aromatische Amine oder elektronenreiche Heterocyclen, wie beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Triarylamine, Benzidine, Tetraarylen-para-phenylenamine, Phenothiazine, Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthrene, Dibenzo-p-dioxine, Phenoxathiline, Carbazole, Azulene, Thiophene, Pyrrole, Furane und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchst liegendes besetztes Molekülobital). Es kommen hier aber auch Triarylphosphine in Frage, wie in der nicht offen gelegten Anmeldung EP 03018832.0 beschrieben.

5 Gruppe 3: Comonomere, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen:
Dies sind im Allgemeinen elektronenarme Aromaten oder Heterocyclen, wie beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Pyrazine, Anthracene, Oxadiazole, Chinoline, Chinoxalin oder Phenazine, aber auch Verbindungen wie Triarylborene und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülobital).

10 Gruppe 4: Comonomere, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 2 und Gruppe 3 aufweisen:
Es kann auch bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßigen Polymeren Einheiten enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lachmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Allerdings verschieben einige dieser Einheiten die Emissionsfarbe ins Gelbe oder Rote, ihre Verwendung drängt sich also nicht unbedingt auf für die Erzeugung blauer oder grüner Emission aus den Cumarineinheiten.

15 Gruppe 1-4 aufweist:
Dabei ist es auch zulässig, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer der Gruppen 1-4 vorliegt.

Das Polymer kann weiterhin ebenfalls in die Haupt- oder Seitenkette gebundene Metallkomplexe enthalten, die im Allgemeinen aus einem oder mehreren Liganden und einem oder mehreren Metallzentren aufgebaut sind.

8

Bevorzugt sind erfundungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Strukturineinheiten gemäß Formel (1) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 4 enthalten.

四

Bevorzugt sind dabei erfundungsgemäß Polymere, die neben Einheiten gemäß Formel (1) noch Einheiten aus der Gruppe 1 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten.

Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfundungsgemäß Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport oder die Ladungshjektion verbessern, also Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 2 – 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 20 mol% dieser Einheiten.

Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfundungsgemäß Polymere Einheiten aus Gruppe 1 und Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3 enthalten, insbesondere, mindestens 50 mol% Einheiten aus Gruppe 1 und 2 – 30 mol% Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3.

卷八

Wiederholt bevorzugt ist ein Anteil von 5 – 45 mol% Einheiten gemäß Formel (1). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 30 mol% Einheiten gemäß Formel (1).

Die erfundungsgemäßigen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 20 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeneinheiten auf. Entsprechende Dendrimere können auch weniger Wiederholeneinheiten aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 20 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeneinheiten auf. Entsprechende Dendrimere können auch weniger Wiederholeneinheiten aufweisen.

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten an den verschiedenen Wiederholeneinheiten gewährleistet, sowohl den Substituenten R und R1 als Einheiten gemäß Formel (1), wie auch durch Substituenten an den anderen

1

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten an den verschiedenen Wiederholeneinheiten gewährleistet, sowohl den Substituenten R wie Einheiten gemäß Formel (1), wie auch durch Substituenten an den anderen

Bevorzugt sind weiterhin erfundungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (1) gilt:

8

X Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe NR1;

Y Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff oder Schwefel;

m Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe dass m nicht 3 sein darf, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den Carbocyclus verlaufen;

n die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) definiert.

5 Besonders bevorzugt sind weiterhin erfundungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (1) gilt:

10 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff oder eine Gruppe NR1;

Y Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0, 1 oder 2;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0 oder 1;

15 die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (1) definiert.

6 Ganz besonders bevorzugt sind erfundungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten gemäß Formel (1) gilt:

20 X ist bei jedem Auftreten Sauerstoff;

Y ist bei jedem Auftreten Sauerstoff;

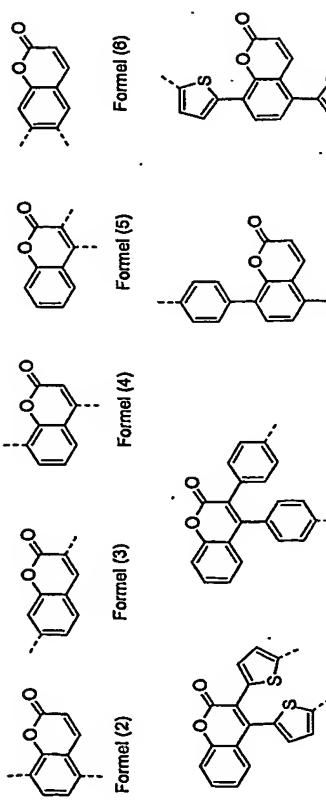
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0 oder 1;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0 oder 1;

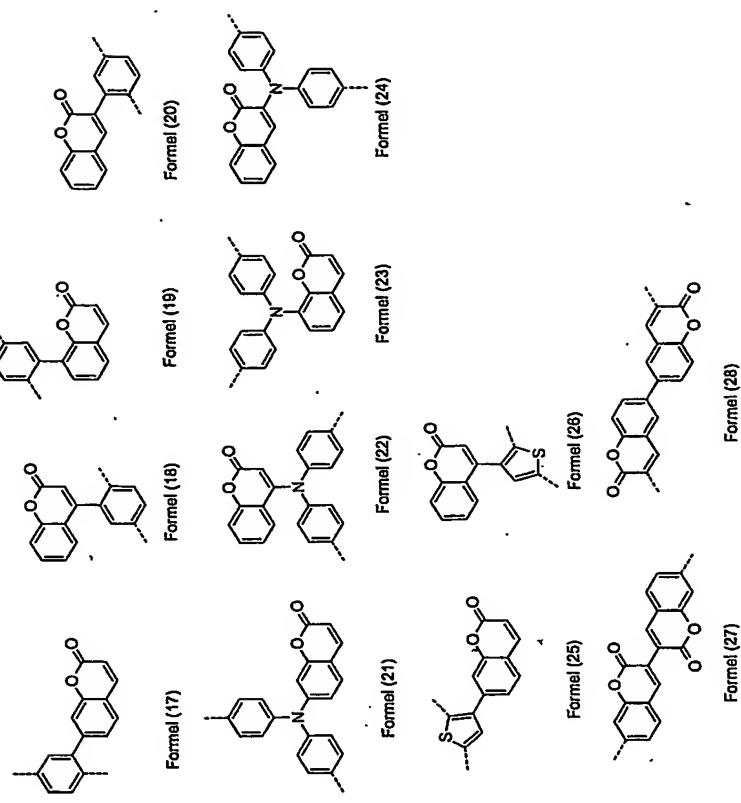
25 die weiteren Symbole sind wie oben unter Formel (1) definiert.

7 Beispiele für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) zum Einbau in die Polymerhauptkette sind Strukturen gemäß Formel (2) bis (16), solche zum Einbau in die Polymerseitenkette sind Strukturen gemäß Formel (17) bis (26), wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils durch die gestrichelten Bindungen angedeutet wird, und die Strukturen jeweils mit R substituiert oder unsubstituiert sein können. Es ist auch möglich dass die Strukturen gemäß Formel (1) dimere (oder auch oligomere) Strukturen sind, die also zwei oder mehr solcher Einheiten aneinander gebunden enthalten. Beispiele für solche Strukturen sind Strukturen gemäß Formel (27) bis (28).

11



12



Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Einheiten gemäß Formel (1) oder Copolymeren. Erfindungsgemäße Copolymeren können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (1), bzw. gemäß den Formeln (2) bis (28), potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 4 besitzen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10337077.3 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

5

10

15

15

Es kann auch bevorzugt sein, wenn ein deutlich geringerer Anteil als 1 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1) verwendet wird. So können 0,01 bis 1 mol% solcher Einheiten zum Beispiel als grün emittierende Einheiten für die Synthese weiß emittierender Copolymeren verwendet werden. Hierfür wird im Allgemeinen ein sehr geringer Anteil grün emittierender Einheiten benötigt wird, wie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10343606.5 (Weiße Copolymer) beschrieben. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, kann dieser Effekt kleinsten Anteile als eine Art von Dotierung interpretiert werden. Gegenstand der Erfindung ist also auch die Verwendung von Struktureinheiten gemäß Formel (1) für die Synthese weiß emittierender Copolymeren.

Ebenso können Struktureinheiten gemäß Formel (1) als grün (oder auch blau) emittierende Comonomere für die Synthese rot emittierender Polymere verwendet werden. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Struktureinheiten gemäß Formel (1) für die Synthese rot emittierender Polymere.

Die erfundungsgemäßigen Polymere werden nun in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer durch die Formel (1) beschrieben ist. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen:

(A) Polymerisation gemäß SUZUKI;
 (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO;
 (C) Polymerisation gemäß STILLE;

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0 beschrieben.

Zur Synthese der Polymere werden die entsprechenden Monomere benötigt.

Für die Synthese von Einheiten aus Gruppe 1 bis 4 sei an dieser Stelle nur auf die nicht offen gelegte Anmeldung DE 10337346.2 verwiesen. Diese und die darin zitierte Literatur ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Monomere, die in erfundungsgemäßigen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (1) führen, sind Cumarine und entsprechende Schwefel-, Selen- und Stickstoffderivate, die an geeigneten Positionen gelegnet substituiert sind und geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen.

5 In der Literatur ist die Synthese verschiedener Mono- und Dibromcumarine und deren Derivate beschrieben, die direkt als Monomere für die Polymerisation eingesetzt bzw. durch Folgereaktionen weiter funktionalisiert werden können (z. B. *Heterocycles* 2003, 59, 217; *Indian J. Chem., Sec. B* 1999, 38B, 1242; *Bioorganiceskaya Khimiya* 1988, 14, 236; *Ind. J. Chem., Sec. B* 1982, 21B, 767; *Chem. Pharm. Bull.* 1996, 44, 1986; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 2003, 178, 501; *Ind. J. Chem., Sec. B* 2000, 39B, 62; *Can. J. Chem.* 1982, 60, 1032; *Chem. Pharm. Bull.* 1994, 42, 2170; *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 4849; *Synlett* 2002, 2059).

10 Auch entsprechende Thio- und Selenocumarine (z. B. A. Ruwet, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1968, 77, 465) sind bekannt, die ebenso funktionalisiert werden können. Entsprechend können die Stickstoffderivate synthetisiert werden.

15 Der Aufbau des Cumarin-Grundgerüstes kann durch die Perkin-Reaktion (W. H. Perkin, *Leibigs Ann. Chem.* 1868, 147, 229; *J. Chem. Soc.* 1868, 21, 53) oder Abwandlungen dieser Synthese im weitesten Sinne erfolgen. Dafür wird ein (gegebenenfalls substituierter) Salicylaldehyd umgesetzt mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (z. B. gemäß J. Kumanotani et al., *J. Soc. Org. Synth. Chem.* 1953, 11, 388). In Variationen wird beispielsweise Salicylaldehyd unter sauren Bedingungen umgesetzt mit Verbindungen mit aktivierter Methyleengruppe, z. B. Nitroen (z. B. gemäß WO 2003050106). Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von Phenolen mit β -Ketoestern unter sauren Bedingungen (z. B. gemäß HU 46315). Eine vollständige Auflistung aller Synthesemöglichkeiten würde den Umfang dieser Anmeldung sprengen. Der Fachmann der organischen Synthese kann aus den aufgelisteten Synthesewegen durch leichte Variationen eine Vielfalt nicht-halogenierter, monohalogenierter und dihalogenierter oder oligohalogenierter Cumarine aufbauen.

20 Es werden generell zwei Synthesestrategien unterschieden: Bei der einen wird das vollständig aufgebaute Cumarin-Grundgerüst bromiert. Bei der anderen enthalten bereits die Eddikte die Bromfunktionalität während des Aufbaus des Cumarin-Grundgerüsts. Je nach Zielverbindung kann die eine oder andere Syntheseroute bevorzugt sein.

25

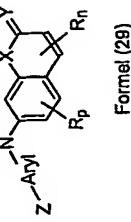
30

Geignete Bromierungsagentien zur Synthese bromierter Cumarinderivate gibt es prinzipiell viele. So kommen beispielsweise Bromierungsagentien in Frage, wie sie in WO 02/068435 aufgeführt sind. So kann beispielsweise durch Bromierung geeignet substituierter Cumarine ein Bromiderivat erzeugt werden, das entweder direkt als Monomer in der Polymerisation eingesetzt werden kann oder durch Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise in Boronsäurederivate oder Stannane umgesetzt werden kann, die dann ebenfalls in der Polymerisation eingesetzt werden können. Bei der Bromierung zeigen sich allerdings Schwierigkeiten dadurch, dass das Proton in α -Stellung der ungesättigten Carbonylverbindung (Position 3 des Cumarins) ebenfalls durch Brom substituiert werden kann, insbesondere, wenn in Position 7 des Cumarins ein elektronenschiebender Substituent, wie beispielsweise eine Hydroxy-, Alkoxy- oder Aminogruppe, vorhanden sind. Dieser Bromatsubstituent in Position 3 muss also nach der Bromierung wieder selektiv debromiert werden, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Reduktionsmittel.

In der Literatur ist die Debromierung mit N,N-Dimethylamin beschrieben (S. R. Gant et al., *Ind. J. Chem.* 1999, 38B, 1242). Allgemein kommen hierfür Reduktionsmittel in Frage, deren Redoxpotential (gegen die Normalwasserstoffelektrode) in einem Bereich von -1.5 V bis 0.2 V liegt. Bevorzugt sind hierbei Metalle, deren Redoxpotential in diesem Bereich liegt, wie beispielsweise Eisen, Mangan, Nickel, Zink oder Zinn. Besonders hervorzuheben ist Zink.

Monomere, die im Polymer zu Einheiten gemäß Formel (20) führen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind **bifunktionelle monomere Verbindungen** gemäß Formel (29).



1	Y	Wobei Y, R, R1 und n dieselbe Bedeutung haben, wie unter Formal (1) beschrieben, und die anderen Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:
2	X	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Sauerstoff, Schwefel oder Selen;
3	Aryl	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch R1 substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder eine durch R1 substituierte oder unsubstituierte Stilbenyl-, Bisstilbenyl- oder Tolanylfinität; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen; dabei können mehrere Substituenten R1 miteinander oder mit weiteren Substituenten R ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;
4	Z	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer funktionellen Gruppe, die unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO ₂ R1, B(OH) ₂ oder Sn(R1) ₃ ;
5	p	Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

Die C-C-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 (Spiro mit Farbe) beschriebenen Poly-Spirobifluorenen, den in WO 02/077060 beschriebenen Polyfluorenen und den in DE 10337346.2 (DHP-Polymer) beschriebenen Poly-Dihydrophenanthrenen, die keine Einheiten gemäß Formel (1) enthalten und die hier als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende Vorteile auf:

(1) Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine höhere Photostabilität im Vergleich zu Polymeren gemäß Stand der Technik. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die Anwendung dieser Polymere, da sie sich weder durch die durch Elektrolumineszenz freigesetzte Strahlung, noch durch von außen einfallende Strahlung zersetzen dürfen. Diese Eigenschaft ist bei Polymeren gemäß Stand der Technik noch mangelhaft.

(2) Die erfindungsgemäßen Polymere weisen (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung) vergleichbare oder höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung auf. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei

25 nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende Vorteile auf:

(1) Die erfundungsgemäßigen Polymere zeigen eine höhere Photostabilität im Vergleich zu Polymeren gemäß Stand der Technik. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die Anwendung dieser Polymere, da sie sich weder durch die durch Elektrolumineszenz freigesetzte Strahlung, noch durch von außen einfallende Strahlung zersetzen dürfen. Diese Eigenschaft ist bei Polymeren gemäß Stand der Technik noch

30

geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.

(3) Des Weiteren hat sich überraschend gezeigt, dass, wiederum im direkten Vergleich, die erfundungsgemäßigen Polymere vergleichbare oder höhere operative Lebensdauern aufweisen.

10 Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfundungsgemäßige Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren balliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

15 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfundungsgemäßigen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise beschrieben in WO 02/072714; WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur. Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. Inkjet Printing).

20 Die erfundungsgemäßigen Polymere können in PLEDs verwendet werden: Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in DE 10304819.7 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Wie oben beschrieben, eignen sich die erfundungsgemäßigen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

25 Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der

positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfundungsgemäßigen Polymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

(3) Des Weiteren hat sich ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfundungsgemäßige Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Im vorliegenden Anmeldeortex und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfundungsgemäßiger Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und entsprechende Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erforderliches Zutun möglich, die erfundungsgemäßigen Polymere als Halbleiter auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Dünffilmtransistoren (O-TFTs), in organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch in organischen Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Die Verwendung erfundungsgemäßiger Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25 Ebenso ist es für den Fachmann ein Leichtes, die oben gemachten Beschreibungen für konjugierte Polymere ohne weiteres erforderliches Zutun auf konjugierte Dendrimere zu übertragen. Solche konjugierten Dendrimere sind also auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

30 Beispiele:
Beispiel 1: Synthese von erfundungsgemäßem, Diarylamino-substituiertem Cumarin-Monomer CUM1

a) 2-(3-Bromphenoxy)tetrahydropyran

Zu 43,4 mL (474,8 mmol) 3,4-Dihydropyran und 15 Tropfen konzentrierter Salzsäure wurde eine Lösung aus 74,66 g (431,6 mmol) 3-Bromphenol in 1500 mL Dichlormethan unter schnelltem Röhren getropft. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 300 mL 1 N NaOH versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation aus Hexan. Die Ausbaute – bei einer Reinheit von 96 % nach HPLC – betrug 104 g (94 % d. Th.).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 1,52–2,15 (m, 6H), 3,56 (m, 1H), 3,88 (m, 1H), 5,41 (t, J = 3,3 Hz, 1H), 6,93 (dd, $^2\text{J} = 7,3$ Hz, $^3\text{J} = 1,6$ Hz, 1H), 7,11 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 7,13 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,23 (d, J = 1,6 Hz, 1H).

b) N,N-Diphenyl-N-3-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenylamin

Eine entgaste Lösung von 56,2 g (332 mmol) Diphenylamin und 100 g (365 mmol) 2-(3-Bromphenoxy)tetrahydropyran in 1000 mL Toluol wurde 1 h mit N₂ gesättigt. Dann wurde die Lösung zuerst mit 1,35 g (6,67 mmol) P(Bu)₃, dann mit 0,748 g (3,3 mmol) Pd(OAc)₂ versetzt und anschließend 3,8 g (50,4 mmol) NaOtBu als Feststoff zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 5 g NaCN und 300 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde mit 4 x 100 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation aus Hexan. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von 91,3 % nach HPLC – betrug 100 g (80 % d. Th.).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 1,52-2,15 (m, 6H), 3,56 (m, 1H), 3,88 (m, 1H), 5,41 (t, J = 3,3 Hz, 1H), 6,68 (m, 1H), 6,71 (m, 1H), 6,76 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 7,00 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 7,09 (d, J = 8,3 Hz, 4H), 7,13 (t, J = 8,3 Hz, 1H), 7,23 (dd, ²J = 8,3 Hz, ³J = 7,3 Hz, 4H).

c) 3-(*N,N*-Diphenylamino)phenol

87 g (251 mmol) Diphenyl-[N-(3-(tetrahydropyran-2-yloxy)phenyl)amino]amin wurden in 500 mL MeOH vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Unter Röhren wurden 9,4 g (50 mmol) p-Toluolsulfonsäure zugegeben und über Nacht gerührt. Die Mischung wurde mit 100 mL Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch Umkristallisation aus Hexan/MeOH (3:1). Die Ausbeute – bei einer Reinheit von 95,4 % nach HPLC – betrug 59 g (90 % d. Th.).

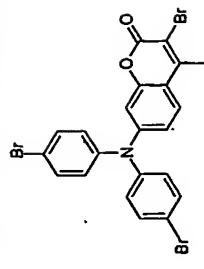
d) 7-(N,N-Diphenylamino)-4-methylcumarin

The chemical structure of 2,2-biphenol is shown. It consists of a central biphenyl group (two phenyl rings connected by a single bond) with a hydroxyl group (-OH) attached to one of the ring carbons.

Eine Mischung aus 73 g (292 mmol) 3-(N,N-Diphenylamino)phenol, 38 g (292 mmol) Acetessigsäureethylester und 350 mL Nitrobenzol wurde auf 100 °C erhitzt. Dazu wurden 77.3 g (564 mmol) wasserfreies Aluminiumtrichlorid portionsweise zugegeben und 3 h auf 130 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 75 mL halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Das reine Produkt erhielt man durch Umkristallisation aus Ethylacetat. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von 97 % nach HPLC – betrug 59 g (54 %).

¹H-NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 2.38 (s, 3H), 6.08 (s, 1H), 6.83 (d, J = 2,3 Hz 1H), 6.88 (dd, J = 8,7 Hz, J = 2,3 Hz, 1H), 7.15 (t , J = 7,3 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 9,0 Hz, 4H), 7.35 (m, 5H).

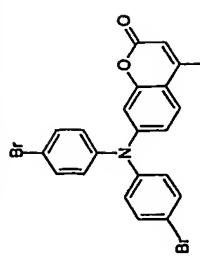
e) 7-[N,N-Bis(4-bromophenyl)amino]-3-brom-4-methylcumarin



2,4 g (7,47 mmol) 7-(N,N-Diphenylamino)-4-methylcumarin in 35 mL CHCl_3 wurden auf 0 °C gekühlt, unter Lichtausschluß portionsweise mit 3,9 g (22,2 mmol) NBS versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit 40 mL Na_2SO_3 -Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Umkristallisation aus Ethylacetat aufgerengt. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von 98 % nach HPLC – betrug 3 g (90 % d. Th.).

¹H-NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 2,58 (s, 3H), 6,84 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 6,90 (dd, J = 9,0 Hz, $3J$ = 2,3 Hz, 1H), 7,01 (d, J = 9,0 Hz, 4H), 7,44 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,46 (d, J = 9,0 Hz, 4H).

f) 7-[N,N-Bis(4-bromophenyl)amino]-4-methylcumarin (Monomer CUM1)



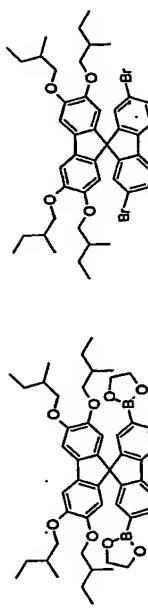
Eine Mischung aus 16 g (250 mmol) Zinkstaub und 100 mL Eisessig wurde mit 12 g (37,3 mmol) 7-[N,N-Bis(4-bromophenyl)amino]-3-brom-4-methylcumarin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit 250 mL Wasser gewaschen, der Rückstand abfiltriert und das Produkt aus Aceton/Hexan (1:2) umkristallisiert. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von 99,8 % nach HPLC – betrug 4,6 g (80 % d. Th.).

¹H-NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 2,58 (s, 3H), 6,12 (s, 1H), 6,85 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 6,88 (dd, $2J$ = 9,0 Hz, $3J$ = 2,3 Hz, 1H), 7,01 (d, J = 9,0 Hz, 4H), 7,40 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,55 (d, J = 9,0 Hz, 4H).

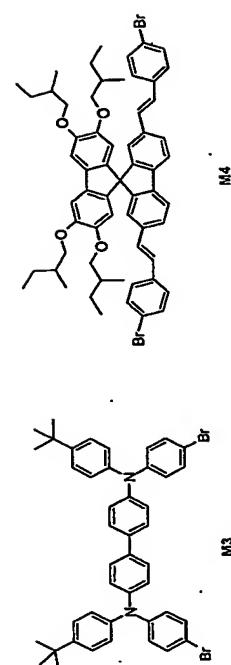
Beispiel 2: Synthese weiterer Comonomere

Die Strukturen der weiteren Monomere (M) für erfundungsgemäße Polymere und Vergleichspolymeren sind im Folgenden abgebildet. Die Synthese der Monomere M ist in WO 03/020790, in DE 10337346.2 und der darin zitierten Literatur niedergelegt.

5

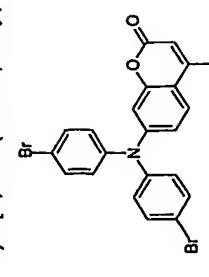


5



10

f) 7-[N,N-Bis(4-bromophenyl)amino]-4-methylcumarin (Monomer CUM1)



15

Eine Mischung aus 16 g (250 mmol) Zinkstaub und 100 mL Eisessig wurde mit 12 g (37,3 mmol) 7-[N,N-Bis(4-bromophenyl)amino]-3-brom-4-methylcumarin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit 250 mL Wasser gewaschen, der Rückstand abfiltriert und das Produkt aus Aceton/Hexan (1:2) umkristallisiert. Die Ausbeute – bei einer Reinheit von 99,8 % nach HPLC – betrug 4,6 g (80 % d. Th.).

20

¹H-NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 2,58 (s, 3H), 6,12 (s, 1H), 6,85 (d, J = 2,3 Hz, 1H), 6,88 (dd, $2J$ = 9,0 Hz, $3J$ = 2,3 Hz, 1H), 7,01 (d, J = 9,0 Hz, 4H), 7,40 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,55 (d, J = 9,0 Hz, 4H).

Beispiel 3: Synthese der Polymere

Die Polymere wurden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 bzw. durch YAMAMOTO-Kupplung gemäß DE 10241814.4 synthetisiert. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere P1 und P2 ist in Beispiel 4 und 5 zusammengefasst.

Beispiel 4: Polymer P1 und Vergleichspolymer V1

Das Polymer P1 wurde gemäß Beispiel 3 synthetisiert und enthält 50 mol% Monomer M1, 30 mol% Monomer M2, 10 mol% Monomer M3 und 10 mol% Monomer CUM1. Ebenso wurde ein Vergleichspolymer V1 synthetisiert (in Beispiel 7 als Standard bezeichnet), das statt Monomer CUM1 10 mol% Monomer M4 enthält.

Beispiel 5: Polymer P2

Das Polymer P2 wurde gemäß Beispiel 3 synthetisiert und enthält 50 mol% Monomer M1, 40 mol% Monomer M2 und 10 mol% Monomer CUM1.

Beispiel 6: Herstellung der PLEDs

Die Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Die PLEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P. von H. C. Stark, Goslar). Als Kathode wurde in allen Fällen Ba/Ag (beide von Aldrich) verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

Beispiel 7: Vergleich der Photostabilität

Die Photostabilität der Polymere P1 und P2 wurde in einem Fluoreszenzspektrometer zusammen mit dem Vergleichspolymer V1 („Standard“) gemäß dem bisherigen Stand der Technik untersucht. Die Proben wurden in einer an das tatsächliche Device angelehnten Konfiguration präpariert, nämlich auf ITO, dem typischen transparenten Anodenmaterial (Schichtdicke 150 nm), und 80 nm PEDOT. Die Dicke des aufgebrachten Polymerfilms betrug 80 nm. Zunächst wurde von jedem Film ein Absorptionspektrum und ein Photolumineszenzspektrum gemessen, dann wurde der Film im Fluoreszenzspektrometer 30 min. bei konstanter Spaltbreite (5 nm) im Absorptionsmaximum belichtet, während die Photolumineszenz im Maximum über die Zeit detektiert wurde. Der Probentraum wurde dabei mit Stickstoff gespült, um etwaige von Luftsauerstoff verursachte Effekte auszuschließen. Um die Polymere miteinander vergleichen zu können, wurde die detektierte Photolumineszenz auf 1 normiert. Nach diesem so genannten TimeScan wurde nochmals ein Photolumineszenzspektrum gemessen, um auszuschließen, daß sich während der Messung die Spektren verschoben haben könnten. In allen 3 untersuchten Fällen wurde keine relevante Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet.

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse des TimeScans für die Polymere P1, P2 und V1 (Standard gemäß bisherigem Stand der Technik). Während der Vergleichsstandard schon nach weniger als 30 min. nur noch die Hälfte der ursprünglichen Photolumineszenz abstrahlt, sind die Polymere P1 und P2 deutlich stabiler. Vor allem Polymer P1 zeigt trotz intensiver Bestrahlung nach einer halben Stunde noch 75 % der ursprünglichen Lumineszenz. Aber auch P2 ist im Vergleich zum Stand der Technik deutlich stabiler. Monomereinheiten gemäß Beispiel 1 sind daher geeignet, die

Photostabilität und damit die Lebensdauer blauer konjugierter Polymere deutlich zu erhöhen.

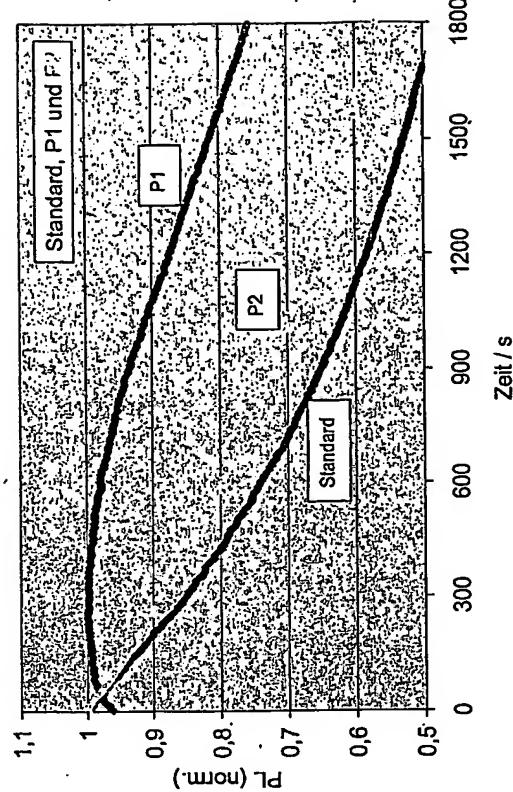
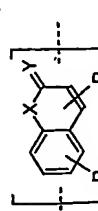


Abbildung 1: TimeScans der Polymere P1 und P2 sowie des Standards V1.

Patentansprüche	1. Konjugierte Polymere und Dendritäre, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1 mol% Einheiten gemäß Formel (1) enthalten,	5	 Formel (1)	m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass $m \neq 4$ sein darf, wenn eine Verknüpfung zum Polymer direkt über den Carbocyclus verläuft, und mit der weiteren Maßgabe, dass $m \neq 3$ oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den Carbocyclus verlaufen;
	wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:	5		n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, mit der Maßgabe, dass $n \neq 2$ sein darf, wenn eine Verknüpfung zum Polymer direkt über den Heterocyclus verläuft, und mit der weiteren Maßgabe, dass $n = 0$ ist, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den Heterocyclus verlaufen;
	X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff, Schwefel oder Selen;	10		ausgenommen konjugierte Poly(phenylenethylenes).
	Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff, Schwefel oder Selen;	15		2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) in Konjugation zur Polymerhauptkette stehen.
	R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-C(R1)=C(R1)$, $-C=C-$, $-N(R1)$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-O-CO-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein können, wobei auch zwei oder mehrere der Reste R miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, oder Fluor, Chlor, Hydroxy, CN, $N(R1)2$, $Si(R1)3$ oder $B(R1)2$;	20	3. Polymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) in die Hauptkette des Polymers eingebaut sind.	
	R1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, $-CO-O$, $O-CO-O$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R1 substituiert sein können; dabei können auch mehrere Reste R1 bzw. R1 mit weiteren Resten R ein aromatisches oder allphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;	25	4. Polymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verknüpfung so erfolgt, dass eine gerade Anzahl C-Atome zwischen den Verknüpfungspunkten liegt.	
		25	5. Polymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) in die Seitenkette des Polymers eingebaut werden.	
		30	6. Polymere gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verknüpfung über die Position 5, 6, 7 oder 8 erfolgt.	
			7. Polymere gemäß Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verknüpfung mit der Hauptkette über aromatische Einheiten, Diarylaminohelalten, Trifarylaminohelalten, Arylenvinyl- oder Arylenethoxyhelalten erfolgt.	
			8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Strukturelemente enthalten.	

9. Polymere gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente ausgewählt sind aus den Gruppen der Fluorenylene, Spirofluorenylene, Dihydrophenanthrenylene, Tetrahydropyrenylene, Stilbenylene, Bisstyrylarylene, 1,4-Phenylen, 1,4-Naphthylene, 1,4- oder 9,10-Anthrylene, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylene, 3,9- oder 3,10-Periylenylene, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylene, 4,4'-Biphenylene, 4,4'-Terphenylene oder 4,4'-Bi-1,1'-naphthylene.

5 0 5 0 20 25 30

10. Polymere gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Strukturelemente ausgewählt sind aus den Gruppen der Triarylamine, Triarylpophphine, Benzidine, Tetraarylen-para-phenylen diamine, Phenothiazine, Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthren, Dibenzo-p-dioxine, Phenoxathiline, Carbazole, Azulene, Thiophene, Pyrrole oder Furane.

11. Polymere gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Strukturelemente ausgewählt sind aus den Gruppen der Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Pyrazine, Anthracene, Triarylbokane, Oxadiazole, Chinoline, Chinoxaline oder Phenazine.

12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 50 mol% Einheiten gemäß Anspruch 9 und 2-30 mol% Einheiten gemäß Anspruch 10 und/oder 11 enthalten.

13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Struktureinheiten gemäß Formel (1) 10 bis 30 mol% beträgt.

14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass für Einheiten gemäß Formel (1) gilt:
Gruppe NR1:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff, Schwefel oder eine Gruppe NR1;
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff oder Schwefel;
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass m nicht 3 sein darf, wenn beide Verknüpfungen zum Polymer direkt über den

Carbocyclus verlaufen; die weiteren Symbole und Indizes sind wie unter Anspruch 1 definiert.

15. Polymere gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass für Einheiten gemäß Formel (1) gilt:
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Sauerstoff oder eine Gruppe NR1;
Y ist bei jedem Auftreten Sauerstoff;
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1; die weiteren Symbole sind wie unter Anspruch 1 definiert.

16. Polymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass für Einheiten gemäß Formel (1) gilt:
X ist bei jedem Auftreten Sauerstoff;
Y ist bei jedem Auftreten Sauerstoff;
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1; die weiteren Symbole sind wie unter Anspruch 1 definiert.

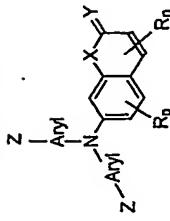
17. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) aus den Strukturen gemäß Formel (2) bis (28) ausgewählt sind, welche jeweils mit R substituiert oder unsubstituiert sind.

18. Weiß emittierende Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Anteil von 0,01 bis 1 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1) enthalten.

19. Rot emittierende Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 1 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1) enthalten.

20. Blend eines oder mehrerer Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 mit beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen.

21. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (29).



Format (29)

wobei Y, R, R_1 und n dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben und die anderen Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

<p>Selen:</p> <p>Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch R1 substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder eine durch R1 substituierte oder unsubstituierte Stilbenyl-, Bisstilbenyl-, oder Tolanyleinheit; die möglichen Substituenten R1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen; dabei können mehrere Substituenten R1 miteinander oder mit weiteren Substituenten R ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Binarsystem bilden.</p>
<p>Aryl</p>

- Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine funktionelle Gruppe, die unter Bedingungen der C-C-Verknüpfungen copolymerisieren;
- Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3

אנו מודים לך על מילוי תפקידך בראויו, בוגרנו ית匡ן בראויו.

22. Monomere gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass Z für Cl, Br, I, OTosylat, O-Triflat, O-SO₂R₁, B(OH)₂, B(OR₁)₂ oder Sn(R₁)₃ steht, wobei R₁ dieselbe Bedeutung hat wie unter Anspruch 1

23. Monomere gemäß Anspruch 21 und/oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

Konjugierte Polymere, deren Darstellung und Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere, die Cumarin-Struktureinheiten oder verwandte Einheiten gemäß Formel (1) enthalten. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen deutlich höhere Photostabilität als Materialien gemäß Stand der Technik und eignen sich daher besser zur Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.